Ueber einige Sulfoderivate

des

Pseudocumols.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Dr. phil. J. Radloff.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0239

Dass ein Cumol, d. h. ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12} im Steinkohlentheeröl vorkomme, ist zuerst von Mansfield[1]) behauptet worden. Indess wurde sowohl er, wie später Ritthausen[2]), Church[3]) durch unrichtige Beobachtungen zu dieser Ansicht geführt, insofern das angebliche Cumol in Wirklichkeit wesentlich ein Gemenge von den verschiedenen Xylolen war.

Nach unseren jetzigen Kenntnissen der Theerölkohlenwasserstoffe müsste Mansfield's Cumol, wenn sein Siedepunkt wirklich bei 140—145° lag, hauptsächlich aus dem kürzlich von O. Jacobsen[4]) im Theeröl nachgewiesenen Orthoxylol bestanden haben. Das Theercumol von Warren de le Rue[5]) vom angeblichen Siedepunkt 169° bestand wenigstens zum grossen Theil aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C_9H_{12}. Es muss nämlich im Wesentlichen ein Gemenge von Mesitylen, Pseudocumol und dem bei 170° siedenden Dekan (O. Jacobsen)[6]) gewesen sein.

Beilstein und Kögler[7]) stellten zuerst das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} annähernd rein dar, hielten es für eine homogene Substanz, die sie Pseudocumol nannten, und für die sie den Siedepunkt 166° angaben. Dass dieses Beilstein'sche Theercumol eben noch ein Gemenge sei, stellte Fittig[8]) durch die Trennung der Nitroderivate fest. Den neben Mesitylen in jenem Gemenge enthaltenen Kohlenwasserstoff, welchen nunmehr

---

[1]) Annal. 69, Seite 179.
[2]) J. pr. Chem. 61, Seite 79.
[3]) Jahresbericht 1855, Seite 635.
[4]) Berliner B. 1877, Seite 1010.
[5]) Jahresbericht 1865, Seite 515.
[6]) Annal. 184, Seite 203.
[7]) Annal. 133, Seite 32.
[8]) Annal. 151, Seite 292.

der Name Pseudocumol zufiel, stellte er dann synthetisch in reinem Zustande dar und gab über seine Constitution Aufschluss.

Aus dem Theeröl ist reines Pseudocumol kürzlich von O. Jacobsen[1]) dargestellt worden, und zwar einerseits aus dem Amid der Pseudocumolsulfonsäure, welches sich von dem analogen Mesitylenderivat durch Krystallisation aus Alkohol leicht trennen lässt, anderseits aus der krystallisirten Sulfonsäure selbst, deren relative Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure wenigstens die Trennung der Hauptmenge des Pseudocumols von den begleitenden Mesitylen ermöglicht.

Nicht unwahrscheinlich ist es, dass auch das sogenannte Retinyl von Pelletier und Walter,[2]) welches sie durch Destillation des Harzes von Pinus maritima erhielten, und welchem sie die Formel $C_9 H_{12}$ beilegten, neben niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen Pseudocumol enthielt.

Auch von dem Cumol (Siedepunkt 164—168°), welches Cahours[3]) aus dem rohen Holzgeist isolirte, darf angenommen werden, dass es wenigstens zum Theil aus Pseudocumol bestand. Jedenfalls ist dies wahrscheinlicher, als die von Cahours behauptete Identität seines zweiten, bei 148° siedenden Cumols mit dem Cumol der Cuminsäure.

Pseudocumolhaltige Gemische wurden auch aus Campfer und Chlorzink von Fittig, Koebrich und Jilke[4]) dargestellt.

Mit Sicherheit ist endlich kürzlich von O. Jacobsen[5]) die Identität des früher sogenannten Phoron-Cumols mit dem Pseudocumol nachgewiesen.

Was das Studium der Pseudocumolderivate betrifft, so beziehen sich die bisher vorliegenden Angaben nur

[1]) Annal. 184, Seite 179.
[2]) Annal. 67, Seite 269.
[3]) Annal. 76, Seite 286.
[4]) Annal. 145, Seite 137.
[5]) Berichte des Berliner C. 1877, Seite 855.

zum kleinen Theil auf die aus reinem Pseudocumol dargestellten Verbindungen. Hierher gehören die Arbeiten von Fittig und Laubinger[1]), welche aus dem synthetisch dargestellten Pseudocumol die Mono- und Trinitroverbindung, das Mono- und das Tribrompseudocumol gewannen.

Reine Pseudocumolderivate sind ferner die oben erwähnten Verbindungen, vermittelst deren O. Jacobsen die Isolirung des Pseudocumols aus Steinkohlentheeroel bewirkte.

Eine grosse Anzahl früherer Untersuchungen bezieht sich auf Gemenge von Verbindungen, wie sie aus dem damals für homogenes Theercumol gehaltenen Gemenge erhalten wurden.

Dies zeigen die Arbeiten von Beilstein und Kögler[2]), welche z. B. die so gut krystallisirende Monobromverbindung des Pseudocumols erst durch Destillation von anhängenden andern Bromverbindungen trennen mussten, ferner die von ihnen beschriebenen Salze der Cumolschwefelsäure und das Säurechlorid, welches Letzteres sie nur in oeliger Form erhielten.

Von Herrn Professor Dr. Jacobsen wurde ich nun gütigst darauf hingeführt, dass sich eine Bearbeitung einiger Derivate des Pseudocumols lohnen würden, da dasselbe jetzt verhältnissmässig leicht chemisch rein zu erhalten ist. Zur Gewinnung des reinen Ausgangsmaterials wurde ein hochsiedendes Steinkohlentheeroel vom Siedepunkt 150 — 170° verschiedene Male der fractionirten Destillation unterworfen und zwar zuletzt ein Destillat vom constanten Siedepunkt 164 — 167° daraus isolirt, worauf nach der Methode des Herrn Professor Dr. Jacobsen die reine Sulfonsäure durch wiederholte Umkrystallisation gewonnen wurde.

Als erstes Derivat und Ausgangspunkt für die übrigen stellte ich dar das

---

[1]) Annal. 151, Seite 260.
[2]) Annal. 137, Seite 318.

Pseudocumolsulfochlorid $C_9 H_{11} SO_2 Cl$.

Beilstein[1]) beschreibt das Pseudocumolsulfochlorid als eine oelige Flüssigkeit. Er ging aber bei der Darstellung nicht von reinem Pseudocumol aus, sondern von dem Gemisch vom Siedepunkt 164—167°, folglich muss er auch Mesitylensulfochlorid unter Händen gehabt haben. Um reines Pseudocumolsulfochlorid zu erhalten, ging ich von der in Würfeln krystallisirten Pseudocumolsulfonsäure aus, entfernte durch kohlensauren Baryt die anhaftende Schwefelsäure und stellte mir das Natriumsalz dar. Letzteres wurde nun vollständig getrocknet und mit aequivalenten Mengen Phosphorpentachlorid zusammen gerieben. Die zuerst flüssige Mischung erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse. Dieselbe wurde zur Entfernung der unorganischen Bestandtheile mit Wasser ausgeknetet, dann in Aether gelöst, diese Lösung 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit Chlorcalcium stehen gelassen. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte es beim Verdunsten in grossen bis 5 cm. langen wasserhellen Säulen mit schiefer Endfläche (monoklinisches System). Es schmilzt bei 61° C.

Pseudocumolschwefligesäure $C_9 H_{11} SO_2 H$.

Die Darstellung der Sulfinsäure geschah nach den Angaben von Schiller und Otto[2]), indem nämlich das Chlorid unter Wasser durch Behandlung mit Zinkstaub in das Zinksalz der Pseudocumolschwefligensäure übergeführt wurde. Dieses Zinksalz wurde durch kohlensaures Natrium in das Natriumsalz verwandelt und die Lösung des letzteren auf dem Wasserbade concentrirt. Nach dem vollständigen Erkalten schied sich auf Zusatz von Salzsäure die Pseudocumolschwefligesäure in Form einer festen, krystallinischen weissen Masse ab. Irgend welche oelige Nebenproducte traten hierbei nicht auf. Die so erhaltene rohe Säure wurde durch Auswaschen mit Wasser von

[1]) Annal. 137, Seite 317.
[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1876, S. 1584.

Chlornatrium befreit. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisirte die reine Säure in schönen langen Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 98 C.

Die Analyse der Pseudocumolschwefligensäure ergab Folgendes:

0,226 grm. Substanz gaben 0,227 Ba. SO_4 = 17,43 % S.

berechnet 17,39 % S.

Die krystallisirte Säure enthält kein Krystallwasser. Ihr Gewicht blieb constant, nachdem die Substanz ungefähr 4 Stunden bei 80° C. erhitzt war. Der Luft ausgesetzt hält sich die reine krystallisirte Säure sehr lange, ohne dass eine Veränderung durch Oxydation eintritt; die feuchte rohe Säure dagegen verwandelt sich durch Einwirkung der Luft nach einigen Stunden in eine flüssige Masse.

Salze der Pseudocumolschwefligensäure.

Pseudocumolschwefligsaures Natron $C_9 H_{11} SO_2 Na$ wurde dargestellt durch Neutralisation der reinen Säure mit kohlensaurem Natrium. Es ist leicht löslich im Wasser und krystallisirt in rechtwinklichen Täfelchen.

Ammoniaksalz $C_9 H_{11} SO_2 NH_4$

äusserst leicht löslich. Die wässrige Lösung trocknete zu einer undeutlichen krystallynischen Masse ein.

Ausser dem Natrium und Ammoniaksalz wurden von den Salzen der Sulfinsäure noch genauer untersucht und analysirt das Baryum und das Silbersalz.

Das Baryumsalz $(C_9 H_{11} SO_2)_2 Ba$

stellte ich dar, indem ich die Säure mit Aetzbaryt in der Wärme digerirte. Darauf zur Entfernung des überschüssigen Baryts CO_2 hineingeleitete, den Ba CO_3 abfiltrirte, das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirte und zur Krystallisation stellte. Die erhaltenen Krystalle traten in Form von dünnen feinen rhombischen Tafeln auf. Das Löslichkeitsverhältniss des Barytsalzes ist bei der Temperatur von 7° C ungefähr 1 : 20; die über Schwefelsäure

bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz verlor nicht an Gewicht beim Trocknen bei 150° C. Das Salz ist also wasserfrei. Analyse des Baryumsalzes.

0,2345 grm. Substanz gaben
0,1072 Ba. SO_4 = 27.10 % Ba.
berechnet 27 . 2 % Ba.

Pseudocumolschwefligsaures Silber $C_9 H_{11} SO_2 Ag$.

Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich. Es wurde daher dargestellt durch Doppelzersetzung aus dem Natriumsalz durch Ag NO_3 und krystallisirte in deutlichen rechtwinklichen Blättchen.

Die Analyse ergab für 0,213 grm. Substanz 0,0788 grm. metallisches Silber = 36.99 % Ag. berechnet 37.11 % Ag.

Sulfhydrat des Pseudocumols $C_9 H_{11} SH$.

Zur Darstellung des Sulfhydrats schlug ich zunächst das Verfahren ein, welches Schiller und Otto[1]) bei der Darstellung des Paratoluolsulfhydrats anwandten, unter Beobachtung aller von ihnen erwähnten Vorsichtsmassregeln, indem ich besonders darauf achtete, dass die Eintragung des rohen pseudocumolschwefligsauren Natriums in eine lebhafte Wasserstoff-Entwickelung von Zink und Salzsäure bei einer möglichst wenig erhöhten Temperatur geschah, zu welchem Zweck ich den Kolben in eine Kältemischung stellte.

Wider Erwarten bildete sich nicht das verlangte Sulfhydrat, sondern ein Gemisch anscheinend von Sulfhydrat und Sulfid, welches ich nicht durch Krystallisation zu trennen vermochte. Ich wandte nun ein Verfahren an, welches Otto neuerdings in den Berliner chemischen Berichten[2]) vorgeschlagen hat, indem ich aus der nach Schillers Methode erhaltenen Mischung von Sulfhydrat und Disulfid das Disulfid in die Zinkverbindung des Sulfhydrats überführte, aus welcher Verbindung ich auf Zusatz von Salzsäure das Sulfhydrat durch Destillation gewann.

[1]) Dt. chem. Ges. IX., 1588.
[2]) Dt. chem. Ges. 1877, S. 939.

Das Destillat zeigte beim Erkalten flockige Ausscheidungen, die aus Alkohol umkrystallisirt rechtwinkliche Blättchen lieferte. Der Schmelzpunkt ist 85° C.

Bei der Reaction des Sulfhydrats

1) mit essigsaurem Blei zeigt sich ein gelber Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist;
2) mit salpetersaurem Silber erfolgt ein rothgelber Niederschlag, der ebenfalls in Wasser und Alkohol unlöslich ist;
3) mit Quecksilberchlorid giebt das Sulfhydrat einen feinen weissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich ist und daraus in feinen Nadeln krystallisirt. Analyse der Quecksilberverbindung:

0,316 grm. Substanz gaben 0,146 Hg S.
dies entspricht 39 . 67 % Hg,
berechnet 39 . 8 % Hg.

Pseudocumoldisulfid $(C_9 H_{11})_2 S_2$.

Schiller giebt in seiner Dissertation an, dass Phenylbisulfür in leichter und glatter Weise entstehe, wenn die theoretisch erforderlichen Mengen von Säure und Sulfhydrat mit Wasser in einem mit Steigerohr versehenen Kolben erhitzt würden. Weiter giebt er an zur Darstellung des Paratoluolbisulfür, es entstehe dieses unter Austritt von Wasser, wenn man drei Moleküle des Sulfhydrats mit einem Molekül der Paratoluolschwefligensäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 110° C. erhitze. Beide Methoden versuchte ich für die Darstellung des Pseudocumoldisulfids zu verwerthen, fand jedoch meine Erwartung getäuscht, da sowohl beim Kochen mit Wasser nach sechs Stunden als auch beim Erhitzen ohne Wasser im geschlossenen Glasrohr auf 140° C. meine beiden Componenten sich nicht oder wenigstens bei Weitem nicht vollständig zersetzten. Aus dem Reactionsproduct liess sich immer noch die Quecksilberverbindung des Sulfhydrats er-

halten. Anderseits zog kohlensaures Natrium aus dem Reactionsproduct noch unveränderte Sulfinsäure aus.

Ich brachte nun Sulfhydrat sowohl als Säure mit absoluten Alkohol in ein Glasrohr, schmolz dieses zu und erhitzte es fünf Stunden hindurch auf 140° C. Nach dem Erkalten hatten sich kleine Krystalle ausgeschieden, die keine Quecksilberverbindung gaben, sich in kohlensaurem Natrium nicht lösten und bei 115° C. schmolzen.

Die Analyse ergab für

0,282 grm. Substanz 0,425 $BaSO_4$ =

20 . 85% S.

Die Formel des Pseudocumoldisulfids verlangt:

21 . 19% S.

Schliesslich empfinde ich es als ein hohes Bedürfniss, dem sehr verehrten Herrn Professor Dr. Jacobsen für die mir bereitwilligst geliehene Unterstützung bei meinen Arbeiten im Laboratorio und für das Thema dieser vorliegenden Dissertation den besten Dank auszusprechen.

Rostock, im October 1877.

Hochachtungsvoll ergebenst

J. Radloff.